



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013155427/02, 12.12.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
12.12.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 12.12.2013

(43) Дата публикации заявки: 20.06.2015 Бюл. № 17

(45) Опубликовано: 27.03.2016 Бюл. № 9

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2175354 C2, 27.10.2001. RU 2366736  
C2, 10.09.2009. JP 59056537 A, 02.04.1984. RU  
2192488 C2, 10.11.2002. ES 2137871 A, 16.12.1999.  
AU 2003254729 A1, 13.11.2003.

Адрес для переписки:

620002, г.Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,  
Отдел интеллектуальной собственности, Марк  
Т.В.

(72) Автор(ы):

Лобанов Владимир Геннадьевич (RU),  
Селиванов Евгений Николаевич (RU),  
Паньшин Андрей Михайлович (RU),  
Колмачихина Ольга Борисовна (RU),  
Полыгалов Сергей Эдуардович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования "Уральский  
федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина" (RU),  
Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт металлургии  
Уральского отделения Российской академии  
наук (ИМЕТ УрО РАН) (RU)

## (54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ЦИНКОВЫХ КЕКОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к цветной металлургии и может быть использовано при переработке серебросодержащих цинковых кеков, образующихся при извлечении цинка из сульфидных концентратов. Цинковые кеки при температуре 80-90°C подвергают сернокислотному выщелачиванию в присутствии восстановителя, обеспечивающего восстановительный потенциал выщелачивающего раствора более +0,8 В. Раствор направляют на извлечение цинка, нерастворенный остаток подвергают флотации ксантогенатом при pH=8-9. Пенный продукт подвергают перечистой флотации при pH=3,5-5, при этом в качестве

собирателя используют диалкилдитиофосфат натрия с расходом 50-500 г/т. Флотоконцентрат направляют на извлечение благородных металлов, хвосты основной флотации на извлечение свинца, а хвосты перечистой флотации на извлечение цинка в основном производстве. Техническим результатом является повышение извлечения серебра в концентрат при последующей флотации на 15-20% по сравнению с известными методами. Для получения богатого по драгметаллам продукта требуется меньшее количество технологических стадий. 1 з.п. ф-лы, 3 табл., 3 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 578 881** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

*C22B 11/00* (2006.01)

*C22B 7/00* (2006.01)

*C22B 19/00* (2006.01)

*B03B 5/28* (2006.01)

## (12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2013155427/02, 12.12.2013

(24) Effective date for property rights:  
12.12.2013

Priority:

(22) Date of filing: 12.12.2013

(43) Application published: 20.06.2015 Bull. № 17

(45) Date of publication: 27.03.2016 Bull. № 9

Mail address:

620002, g.Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Otdel  
intelektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.

(72) Inventor(s):

Lobanov Vladimir Gennadevich (RU),  
Selivanov Evgenij Nikolaevich (RU),  
Panshin Andrej Mikhajlovich (RU),  
Kolmachikhina Olga Borisovna (RU),  
Polygalov Sergej Eduardovich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe avtonomnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
professionalnogo obrazovanija "Uralskij  
federalnyj universitet imeni pervogo Prezidenta  
Rossii B.N. Eltsina" (RU),  
Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe  
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii  
Uralskogo otdelenija Rossijskoj akademii nauk  
(IMET UrO RAN) (RU)

## (54) TREATMENT OF ZINC CAKES

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: zinc cakes are subjected to sulphate leaching at 80-90°C over the reducing agent that provide the reducing potential of leaching solution exceeding +0.8 V. Said solution is fed for zinc extraction while insoluble residue is subjected to flotation by xanthate at pH = 8-9. Foam product is subjected to cleaner flotation at pH = 3.5-5. Note here that sodium dialkyl dithiophosphate is used as the collector at the flow rate

of 50-500 g/t. Flotation concentrate is directed for extraction of noble metals. The rougher tailings are fed to the lead extraction. The cleaner flotation tailings are used for zinc extraction in the main production.

EFFECT: higher yield of silver into concentrate at the subsequent flotation, decreased number of processing steps.

2 cl, 3 tbl, 3 ex

R U 2 5 7 8 8 8 1 C 2

R U 2 5 7 8 8 8 1 C 2

Изобретение относится к цветной металлургии и может быть использовано при переработке серебросодержащих кеков, образующихся при извлечении цинка из сульфидных концентратов.

При переработке цинковых сульфидных концентратов по традиционной технологии, включающей окислительный обжиг и сернокислотное выщелачивание, получают кеки, основными компонентами которых являются цинк, свинец, медь, железо в виде соединений и благородные металлы. Основной причиной неполного выщелачивания цинка при выщелачивании является образование труднорастворимого феррита цинка  $ZnFe_2O_4$ .

Наибольшее распространение на практике получил способ переработки цинковых кеков вельцеванием с переводом благородных металлов и меди в клинкер. Клинкер перерабатывают на медеплавильных заводах совместно с медными концентратами /1. А.П. Снурников "Гидрометаллургия цинка", М.: Металлургия, 1981 г., с. 331. 2. Н.В. Гудима, Я.П. Шеин "Краткий справочник по металлургии цветных металлов" М.: Металлургия. 1975 г., с. 117-136/. Процесс вельцевания, несмотря на значительные его усовершенствования в последние годы, имеет ряд недостатков. Основные из них заключаются в большом расходе углеродистого восстановителя, низком содержании меди и благородных металлов в клинкере, что затрудняет их переработку.

Для извлечения благородных металлов из цинковых кеков используют флотацию. Известен способ извлечения серебра из цинковых кеков флотацией, включающий предварительное кондиционирование пульпы тетрахлорэтиленом, способствующим удалению элементной серы с поверхности минералов и повышению в итоге содержания серебра в концентрате /3. Патент РФ 2496892/.

Известны гидрометаллургические методы переработки цинковых кеков, основанные на реакциях разложения труднорастворимых ферритов серной кислотой при атмосферном или повышенном давлении. Из растворов, полученных при таком выщелачивании, различными методами осаждают железо и другие примеси, после чего извлекают цинк в общей технологической схеме /1/.

Известны комбинированные методы переработки цинковых кеков, включающие флотацию кеков, обжиг флотоконцентрата, выщелачивание продуктов обжига и извлечение благородных металлов из промпродуктов с использованием различных приемов и реагентов /4-7. Патенты РФ №№2192488, 2172352, 2170773, 2153013/. Общим недостатком указанных способов является многостадийность и высокие удельные затраты на извлечение благородных металлов из относительно бедных промпродуктов.

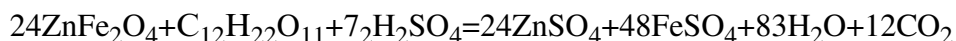
Известен способ переработки цинковых кеков /8. Патент РФ №2175354/, выбранный прототипом и включающий стадии флотации кеков, обжига флотоконцентрата, высокотемпературного сернокислотного выщелачивания продуктов обжига и разварку твердого остатка в концентрированной серной кислоте при соотношении остатка и кислоты 1:0,7-1:1,5 и температуре 150-170°C с последующим выщелачиванием продукта разварки в водном растворе с концентрацией хлора 0,3-1 г/л. При использовании указанного способа уменьшается выход серебросодержащего продукта и соответственно увеличивается содержание серебра в нем, обеспечивается снижение затрат. Основными недостатками прототипа являются низкое извлечение серебра в конечный продукт и многостадийность технологии в целом.

Настоящее изобретение направлено на устранение указанных недостатков, в частности, на увеличение извлечения серебра в конечный продукт и сокращение числа стадий переработки цинковых кеков. Технический результат заключается в использовании оригинальных реагентов и условий сернокислотного выщелачивания

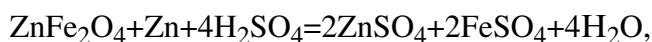
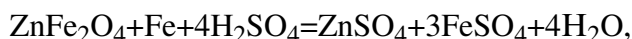
кеков и флотационного извлечения серебра.

Указанная цель достигается при использовании способа, включающего стадии флотации и высокотемпературного серноокислотного выщелачивания, отличающегося тем, что на первой стадии при температуре 80-90°C проводят серноокислотное  
 5 выщелачивание в присутствии восстановителя, обеспечивающего восстановительный потенциал выщелачивающего раствора более +0,8 В, раствор направляют на извлечение цинка, а нерастворенный остаток подвергают флотации при pH=3,5-5, при этом в качестве собирателя используют диалкилдитиофосфат натрия с расходом 50-500 г/т, флотоконцентрат направляют на извлечение благородных металлов, а хвосты флотации  
 10 на извлечение свинца. В частности, в качестве восстановителя при серноокислотном выщелачивании используют железный скрап, отходы оцинкованного железа, сульфидный цинковый концентрат, формиат натрия, сахар по отдельности и (или) в различных сочетаниях.

В основе предлагаемого способа сочетание флотации и серноокислотного  
 15 выщелачивания, но в отличие от прототипа сначала выщелачивают ферриты из исходного сырья, а затем флотацией выделяют благородные металлы из хвостов выщелачивания. Первая стадия - выщелачивание труднорастворимых соединений цинковых кеков - ферритов цинка и меди - проводится принципиально новым способом. В указанных соединениях железо находится в высшей степени окисления (III). В  
 20 известных методах переработки кеков дополнительное растворение ферритов достигается применением высоких температур и концентраций кислоты, в т.ч. выщелачиванием в автоклавах. Недостатки этих методов отмечены выше. Исследованиями установлено, что железо может быть восстановлено непосредственно из твердой фазы феррита до степени окисления (II), при этом образуются хорошо  
 25 растворимые в серноокислых растворах сульфаты цинка, железа и меди. Для реализации указанного превращения реагент-восстановитель по своим термодинамическим свойствам и его концентрация должны обеспечивать окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) системы не менее +0,8 В. Из числа удовлетворяющих этому условию восстановителей следует выбирать доступные и дешевые реагенты, по возможности  
 30 растворимые в водных растворах. Опыты показывают, что с приемлемой скоростью восстановительное выщелачивание ферритов цинка и меди протекает при использовании некоторых спиртов, гидразинов, сахара, формиатов и других органических восстановителей:

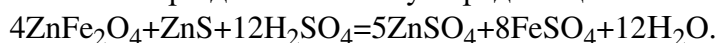


Для практической переработки цинковых кеков представляет интерес использовать в качестве восстановителя металлическое железо и цинк:



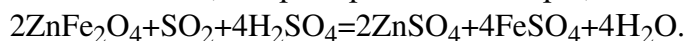
в т.ч. отходы оцинкованного железа.

Установлено, что в рассматриваемой системе восстановителем может быть сульфидная сера, входящая в нерастворенные сульфиды кека. Положительный эффект достигается при добавке к кеку перед выщелачиванием исходного концентрата:



Гетерофазный характер такого взаимодействия, осложняемый образованием поверхностных промежуточных продуктов, ограничивает кинетику и степень целевого превращения. Скорость данного варианта, привлекательного с технологической точки

зрения, может быть увеличена интенсивным перемешиванием. Восстановительное выщелачивание ферритов может быть реализовано при использовании газообразных восстановителей, например диоксида серы, в автоклаве:



По причине ограниченной растворимости диоксида серы в сернокислых растворах скорость данного процесса также не велика. Указанные восстановители могут быть использованы как селективно, так и в различных сочетаниях.

При восстановительном выщелачивании цинк, железо и медь, входящие в состав ферритов, переходят в раствор. В нерастворенном остатке (вторичном кеке) остаются неокисленные при обжиге сульфиды, оксид и сульфат свинца, кварц и другие нерастворимые минеральные формы, изначально присутствующие в сырье. Структура твердой фазы кеков при восстановительном выщелачивании претерпевает изменения, важнейшим следствием которых является близкое к полному вскрытие благородных металлов. Опыты показывают, что флотацией в оптимальных режимах степень извлечения серебра в концентрат достигает 90-95%.

Поскольку содержание сульфидов во вторичных кеках восстановительного выщелачивания может достигать 25-50%, а суммарное содержание благородных металлов не превышает 0,1-0,2%, селективное (без сульфидов) флотационное выделение последних в пенный продукт не представляется возможным. В этой связи флотацию проводят в две стадии. Сначала из вторичного кека выделяют коллективный концентрат, в котором преобладает сульфид цинка. Содержание благородных металлов в коллективном концентрате составляет 0,05-0,08%. Первую стадию флотации проводят в известных режимах с использованием в качестве собирателя ксантогената при pH=8-9. На второй стадии коллективный концентрат переочищают с использованием в качестве собирателя диалкилдитиофосфата натрия с расходом 50-500 г/т. Установлено, что для обеспечения селективности флотации и повышения качества концентрата благородных металлов переочистную флотацию следует проводить в слабокислой среде при pH=3,5-5. Сульфиды цинка при этом остаются в хвостах, данный продукт возвращают на обжиг. Растворы восстановительного выщелачивания направляют на извлечение цинка в гидрометаллургическую часть общей технологической схемы. Хвосты коллективной флотации направляют на извлечение свинца. Концентрат благородных металлов с содержанием серебра до 1% служит сырьем аффинажного производства.

В отличие от прототипа для получения богатого по драгметаллам продукта требуется всего три технологических приема: восстановительное выщелачивание, коллективная флотация и перекристаллизация.

Примером реализации предлагаемого способа служат результаты следующих опытов.

Цинковый кек (Челябинский цинковый завод) содержал 18,3% Zn, 1,4% Cu, 24,8% Fe, 4,9% Pb, 320 г/т Ag. Навески кека массой 100 г перемешивали в растворах серной кислоты с концентрацией 100 г/л при Ж:Т=5:1 в течение 2 часов при температуре 90°C. В качестве восстановителя использовали формиат натрия, сахар, металлическое железо и оцинкованное железо в виде мелких обрезков проволоки, добавляемые в пульпу в избытке. По окончании опытов фильтрованием отделяли нерастворенный остаток. Взвешиванием оценивали выход вторичного кека, анализом продуктов определяли степень извлечения цинка в раствор и содержание серебра в кеке. Целевое опробование показало, что в условиях восстановительного выщелачивания переход серебра в раствор исключен. Результаты опытов с разными восстановителями представлены в таблице 1.

Таблица 1

	Восстановитель	Масса восстановителя, г	Выход нерастворенного остатка, %	Степень выщелачивания цинка, %	Содержание серебра в остатке, г/т
1	Формиат	20	47	89	615
2	Сахар	10	43	97	675
3	Железо	20	55	84	590
4	Оцинкованное железо	20	49	93	643
5	Цинковый к-т	20	Не опред.	62	580
6	Цинковый к-т +железо	10 10	Не опред.	88	594

Во второй серии опытов при помощи платинового электрода контролировали окислительно-восстановительный потенциал пульпы и варьировали температурой. В качестве восстановителя использовали сахар. Результаты представлены в таблице 2

Таблица 2

	Расход сахара, г	ОВП, В	Температура, С	Степень выщелачивания цинка, %	Содержание серебра в остатке, г/т
1	0,5	0,37	75	32	396
2	1	0,77	75	58	430
3	5	0,82	80	82	549
4	10	0,85	85	93	684
5	20	0,89	90	96	698
6	20	0,89	95	97	705

В третьей серии опытов провели выщелачивание кеков сахаром в оптимальных режимах (таблицы 1, 2) и нерастворенные остатки флотировали в две стадии. На стадии перечистки варьировали расходом собирателя диалкилдитиофосфат натрия (БТФ 1522) и pH пульпы. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

	Расход БТФ 1522, г/т	pH пульпы	Содержание серебра в концентрате, г/т	Извлечение серебра в к-т из исходного кека, %
1	30	8	3615	64
2	50	6	4930	79
3	100	4	6650	87
4	300	4	7680	92
5	500	3,5	8773	94
6	700	3,0	8740	90

Для сравнения проведен опыт, в котором кек указанного состава перерабатывали по способу прототипа: флотация и высокотемпературное выщелачивание в режимах, приведенных в описании изобретения. Анализ полученных продуктов показал, что извлечение серебра во флотоконцентрат не превысило 73%. Причиной недостаточного извлечения является ассоциированность драгметаллов в структуру ферритов, которые не флотируются. Последующие обжиг и высокотемпературное выщелачивание флотоконцентрата и многостадийная его переработка согласно формуле прототипа позволили получить богатый продукт, но сквозное извлечение серебра в него остается неизменно низким. С этой точки зрения предлагаемое в настоящем изобретении предварительное вскрытие драгметаллов восстановительным выщелачиванием обеспечивает более высокую эффективность последующей флотации.

Сопоставительный анализ известных технических решений, в т.ч. способа, выбранного в качестве прототипа, и предлагаемого изобретения позволяет сделать вывод, что именно совокупность заявленных признаков обеспечивает достижение усматриваемого технического результата. Реализация предложенного технического решения за счет восстановительного характера выщелачивания позволяет увеличить извлечение серебра

в концентрат при последующей флотации на 15-20% по сравнению со способом прототипа. Для получения богатого по драгметаллам продукта требуется меньшее количество технологических стадий.

#### Формула изобретения

1. Способ переработки цинковых кеков, включающий стадии флотации и высокотемпературного сернокислотного выщелачивания, отличающийся тем, что на первой стадии проводят сернокислотное выщелачивание цинковых кеков при температуре 80-90°C в присутствии восстановителя, обеспечивающего восстановительный потенциал выщелачивающего раствора более +0,8 В, раствор направляют на извлечение цинка, нерастворенный остаток подвергают основной флотации ксантогенатом при pH=8-9, пенный продукт подвергают перечистой флотации при pH=3,5-5 с использованием в качестве собирателя диалкилдитиофосфата натрия с расходом 50-500 г/т, флотоконцентрат направляют на извлечение благородных металлов, хвосты основной флотации - на извлечение свинца, а хвосты перечистой флотации - на извлечение цинка в основном производстве цинка.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве восстановителя при сернокислотном выщелачивании используют железный скрап, отходы оцинкованного железа, сульфидный цинковый концентрат, формиат натрия, сахар по отдельности и/или в различных сочетаниях.